

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-124708

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
C08J 5/18
C08J 5/18
C09D 5/24
C09D127/16
C09J 9/02
H01M 4/02

(21)Application number : 04-296396

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1992

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI**(54) CONDUCTIVE COMPOSITION CONTAINING POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND BATTERY USING THE COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a battery having high current density and long cycle lifetime via the use of a conductive composition having enhanced strength and adhesive quality as a positive electrode by applying a conductive composition containing polyvinylidene fluoride or the like as a binding agent. CONSTITUTION: A soluble conductive high polymer and polyvinylidene fluoride are evenly dissolved in a solvent, and thereafter the solvent is removed. As a result, a conductive composition having an adhesive conductive component is formed. In this case, when a composition used concurrently with polyaniline is applied as a binding agent, the strength and binding quality of the polyaniline are enhanced, while the characteristics thereof being maintained. Thus, when a positive electrode made of the composition is used, a battery having high current density and long cycle lifetime can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-124708

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 5 月 6 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62	Z			
C 0 8 J 5/18	C E W	9267-4F		
	C F G	9267-4F		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4J		
127/16	J C Q	9166-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-296396	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 10 月 8 日	(72) 発明者	加幡 利幸 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	大澤 利幸 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ポリフッ化ビニリデン含有導電性組成物及びそれを用いた電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明の 1 つの目的は、ポリアニリンの特色を生かしつつ、それ自体の強度と接着性を改良した組成物の提供、他の目的は、ポリフッ化ビニリデンの特色を生かした組成物の提供及びもう 1 つの目的は、該組成物を電極形成用等の結着剤として使用する点にある。

【構成】 可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデン双方を可溶性溶媒に均一に溶解した後、溶媒を除去することを特徴とする導電性組成物の製造方法、それにより得られた導電性組成物、該組成物よりなる電極形成用結着剤、該結着剤を使用して成形した電極を正極として使用したことを特徴とする電池。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデンからなる導電性組成物。

【請求項2】 前記可溶性導電性高分子がポリアニリンである請求項1記載の導電性組成物。

【請求項3】 前記ポリアニリンが有機アクセプターと錯体を形成している請求項2記載の導電性組成物。

【請求項4】 前記組成物がフィルム状である請求項1、2または3記載の導電性組成物。

【請求項5】 可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデン双方を可溶性な溶媒に均一に溶解した後、溶媒を除くことを特徴とする導電性組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1、2または3項記載の組成物よりなる電極形成用結着剤。

【請求項7】 請求項6記載の結着剤を使用して成形した電極を正極として使用したことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデンからなる導電性組成物、及びそれを電池用電極の結着剤に用いることを特徴とする電池に関する。

【0002】

【従来技術】 ポリアニリンは導電性、酸化還元特性を有することから、導電材料、電磁波シールド、センサー、電池、コンデンサー等への応用が検討されている。しかしながら、ポリアニリンは膜としての強度に劣るため種々の検討が行われている。例えば、第28回電池討論会予稿集、P125（1987）ではポリアニリンをN-メチルピロリドンに溶解し、キャストによりポリアニリンフィルムを得る方法が提案されている。しかしながらポリアニリンフィルムの強度が十分でなく、基板との密着性も十分でない。また、WO90/13601公報ではポリアニリンとポリアミドをギ酸に溶解させキャストにより高強度ポリアニリン／ポリアミドの組成物を得る方法が提案されている。しかしながら、溶媒にギ酸を用いなければならないため基板、機器の腐食の問題がある。また、粉末活物質を用いた電池においてはポリフッ化ビニリデンの安定性、耐溶媒性、結着性に優れることを利用し、電極の結着剤として用いられている。しかしながら、電極反応を行なうためには電極の導電性を高くする必要があるが、ポリフッ化ビニリデンは絶縁性であるため、電極作製には多量の導電剤を使用する必要がある、導電性を有する結着剤が求められていた。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明の1つの目的は、ポリアニリンの特色を生かしつつ、それ自体の強度と接着性を改良した組成物を提供する点にある。本発明の他の目的は、ポリフッ化ビニリデンの特色を生かした組成物を提供する点にある。また、本発明のもう1つの

2

目的は、該組成物を電極形成用等の結着剤として使用する点にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、可溶性導電性高分子とポリフッ化ビニリデンからなる導電性組成物に関する。

【0005】 前記可溶性導電性高分子とは、ポリフッ化ビニリデンの溶媒に可溶性の導電性高分子を意味する。具体的にはポリフッ化ビニリデンはジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等の溶媒に可溶性な導電性高分子であれば差し支えない。この種の導電性高分子は、例えばつぎのような単量体を重合させることにより得ることができる。すなわち、

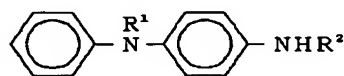
(1) アニリン類

特開昭61-197633、特開平1-301714、特開平2-166165、特開平2-211230、特開平2-220373、特表平3-505892等参照。

(2) アニリノアニリン類

例えば、式

【化1】

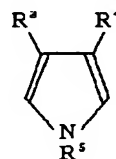


(式中、R¹やR²は水素、アルキルまたはアルコキシであることができる)

(3) ピロール類

例えば、式

【化2】

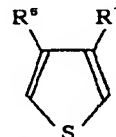


(式中、R³、R⁴、R⁵は水素、アルキルおよびアルコキシよりなる群から選ばれた基であるが、R³、R⁴、R⁵のうちの少なくとも1つはアルキルまたはアルコキシである)

(4) チオフェン類

例えば、式

【化3】

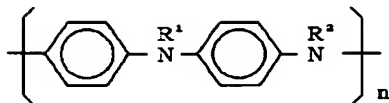


(式中、R⁶とR⁷は水素、アルキルおよびアルコキシよりなる群から選ばれた基であるが、R⁶とR⁷のうち少なくとも1つはアルキルまたはアルコキシである) などを

3

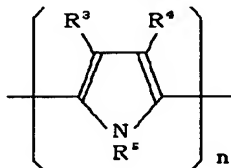
挙げることができる。前記【化1】のモノマーからは、式

【化4】



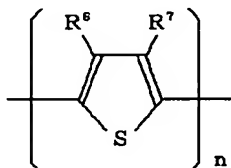
のポリマーが、前記【化2】のモノマーからは、式

【化5】



のポリマーが、前記【化3】のモノマーからは、式

【化6】



のポリマーが、それぞれ得られる。導電性や強度等を考慮するとポリアニリン類が好適である。

【0006】本発明の導電性組成物における可溶性導電性高分子はドーブ状態、脱ドーブ状態、いずれの状態のものも用いることができる。脱ドーブ状態の可溶性導電性高分子は溶媒への溶解性が大きいが導電性を付与するためにポリフッ化ビニリデンと複合後、ドーピングを行う必要がある。ドーピングに用いるドーパントとしては、特表平3-505892、特開平1-301714、特開平2-166165、特開平2-211230、特開平2-220373に記載されているようなドーパントが使用できる。具体例を挙げれば、塩酸、硫酸、過塩素酸、硝酸、ホウフッ酸、塩素、臭素、ヨウ素、塩化水素等のハロゲンアニオン、ヘキサフルオロリン、ヘキサフルオロヒ素、テトラフルオロホウ素等のハロゲン化物アニオン、アルキルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、β-ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオン、過塩素酸、過塩素酸カリウム等の過塩素酸アニオン、硫酸等の硫酸アニオン、クロマニル、ブロマニル、ジクロロベンゾキノン、ベンゾキノン、アントラキノン、トルキノン、テトラメチル-p-ベンゾキノン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン等の有機アクセプターが挙げられ、これらは単独または混合して用いられ、ドーピング処理も前記公報記載の処理方法がすべて使用でき

4

る。1つの具体的方法としては前記ドーパントを含む化合物と脱ドーブ状態の可溶性導電性高分子を接触することにより得られる。この中でも特に導電性、腐食性、強度を考慮すると、有機アクセプターが最も好ましい。前記ドーピング方法により作製したドーブ状態の可溶性導電性高分子を用いる場合は一般に溶媒への溶解性が脱ドーブ状態のものに比べ劣るが、有機アクセプターをドーブさせた可溶性導電性高分子は溶媒への溶解性が高く、組成物の導電性、強度が高く好ましい。

10 【0007】本発明における組成物中の可溶性導電性高分子の量としては1~99重量%、好ましくは5~95重量%、とくに好ましくは20~90重量%である。

【0008】次に本発明の組成物の製造方法について述べる。本発明の組成物は可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデンを溶媒に溶解後、溶媒を除去することにより均質な可溶性導電性高分子/ポリフッ化ビニリデン組成物を得ることができる。可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデンの溶媒としてはN-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等を例示することができる。溶媒の除去方法としては、加熱あるいは減圧による蒸発、可溶性導電性高分子及びポリフッ化ビニリデン双方をほとんど溶解しない溶媒への接触等により除去することができ、求める組成物の形状、強度等により適宜製造法が選択される。本発明の組成物はフィルム状、粉末状、繊維状に加工することができる。また本発明の組成物は結着性を有するため加圧成型、加熱成型等を行うことにより種々の形状に加工することができ、各種粉体活物質（例えば、無機酸化化合物粉体、無機カルコゲン化合物粉体、導電性高分子粉体等）の結着剤として用いることができる。

【0009】さらに、前記可溶性導電性高分子、ポリフッ化ビニリデン、溶媒からなる溶液には他の任意の粉体を分散することができ、その粉体を分散させた溶液から溶媒を除去することにより粉体を含有した可溶性導電性高分子/ポリフッ化ビニリデン組成物を得ることができる。本発明の組成物に含有可能な粉体の量としては0~95%、好ましくは5~90%である。本発明の組成物に含有させる粉体としては各種導電性材料、光機能性材料、電池材料等の材料を用いることができる。

40 【0010】次に本発明の組成物の最も効果があるケースとしては電池の電極用結着剤に用いた場合である。以下これについて述べる。電極の活物質としての正極活物質としては本発明の可溶性導電性高分子/ポリフッ化ビニリデン組成物も活物質として機能するが、Mn、Co、Ni、V、Mo、W等の遷移金属の酸化物、カルコゲン化合物、アルカリ金属との複合酸化物、あるいはポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン等の導電性高分子、炭素体等を例示することができる。負極活物質としてはLiとAl、Mn、Pb等の合金、炭素体等を例示することがで

きる。

【0011】次に前記電極を用いた場合の電池について述べる。この電池は基本的には、正極、負極、電解質から構成される。本発明の電池は正極として本発明組成物を結着剤として成形した電極が用いられる。負極としては前記電極のほか、Li、Na、K等のアルカリ金属、LiとAl、Mn、Pb等の合金、炭素体等を使用することができる。

【0012】前記電解質としては、以下に示す陰イオンまたは陽イオンが用いられる。陰イオンとしては、例えばPF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻等のVa族の元素のハロゲン化物アニオン、BF₄⁻、BR₄⁻（Rはフェニル基、アルキル基）等のIIIa族元素のアニオン、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のハロゲンアニオン、過塩素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等が挙げられる。陽イオンとしては例えばLi⁺、Na⁺、K⁺等のアルカリ金属カチオン、(R₄N)⁺（Rは炭素数1~20の炭化水素基）等が挙げられる。前記電解質を与える化合物としてはたとえば、LiPF₆、LiSbF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiI、KPF₆、KClO₄、NaPF₆、[(n-Bu)₄N]BF₄、[(n-Bu)₄N]ClO₄、LiAlCl₄等を例示することができるが特にこれらに限定されるものではない。

【0013】電解質溶液を構成する溶媒は特に限定するものではないが、比較的、極性の大きい溶媒が好適に用いられる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチラクトン、ジオキソラン、トリエチルホスファイト、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン等の有機溶媒の1種又は2種以上の混合液が挙げられる。

【0014】セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス繊維フィルタ、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子ポアフィルタ不織布、あるいは、ガラス繊維とこれらの高分子からなる不織布等が挙げられる。また、これら電解液、セパレータのかわりに用いられるものとして、固体電解質が挙げられる。例えば、無機系では、AgCl、AgBr、AgI、LiI等の金属ハロゲン化物、RbAg₄I₅、RbAg₄I₄CN等が挙げられる。また、有機系では、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリクスとし、前記の電解質塩をポリマーマトリクス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、

クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。その1つの具体例としては、本出願人の特願昭60-172036記載のセパレータ等がある。本発明の電池の形態は特に限定するものではないが、コイン型、シート型、円筒型、ガム型等の各種電池に実装することができる。

【0015】

10 【実施例】

ポリアニリンの製造

過硫酸アンモニウムと塩酸からA. G. MacDiarmid et al., Conducting Polymers., 105 (1987) に示す方法によりポリアニリンを合成した。

実施例1

ポリアニリン0.45g、昭和電工製ポリフッ化ビニリデン0.05gを10mlのn-メチルピロリドンに溶解した。この溶液をSUS304基板に塗布した後、170℃で加熱し、n-メチルピロリドンを除去した。SUS304基板には均質なポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物フィルムが得られた。

実施例2

ポリアニリン0.3g、昭和電工製ポリフッ化ビニリデン0.2gを10mlのn-メチルピロリドンに溶解した。この溶液をガラス基板に塗布した後、170℃で加熱し、n-メチルピロリドンを除去した。ガラス基板には均質なポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物フィルムが得られた。

30 実施例3

ポリアニリン0.1g、昭和電工製ポリフッ化ビニリデン0.4gを10mlのジメチルホルムアミドに溶解した。この溶液をアルミニウム基板に塗布した後、170℃で加熱し、ジメチルホルムアミドを除去した。アルミニウム基板には均質なポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物フィルムが得られた。

【0016】実施例4

実施例1で製造したポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物フィルムを1M過塩素酸HClO₄水溶液中に12時間浸漬した。洗浄、乾燥後、電気伝導度を測定したところ1S/cmであった。

実施例5

実施例2で製造したポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物フィルムを1M硫酸水溶液中に12時間浸漬した。洗浄、乾燥後、電気伝導度を測定したところ0.4S/cmであった。

実施例6

ポリアニリン0.45g、昭和電工製ポリフッ化ビニリデン0.05gを50mMテトラシアノキノジメタン(TCNQ)を溶解させた10mlのn-メチルピロリ

ドンに溶解した。この溶液をSUS304基板に塗布した後、170℃で加熱し、n-メチルピロリドンを除去した。SUS304基板には均質なポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物フィルムが得られた。この組成物フィルムの電気伝導度を測定したところ 2×10^{-4} S/cmであった。

【0017】実施例7

ポリアニリン0.3g、昭和電工製ポリフッ化ビニリデン0.2gを10mlのn-メチルピロリドンに溶解した。この溶液をマグネチックスターラーで攪拌している500mlの水中に投入した。沈殿物を濾過、乾燥を行い均質なポリアニリン/ポリフッ化ビニリデン組成物粉末が得られた。この粉末を1M硫酸水溶液中に12時間浸漬した。洗浄乾燥後、 2 t/cm^2 のプレスにより成型体を得た。この成型体の電気伝導度は0.3 S/cmであった。

【0018】実施例8

MnO₂とLiNO₃をモル比7:3で混合し400℃で焼成したMn-Li複合酸化物を1.2g、ポリアニリン0.2g、昭和電工製ポリフッ化ビニリデン0.2gを50mMテトラシアノキノジメタン(TCNQ)を溶解させた10mlのn-メチルピロリドンに混合し、マグネチックスターラーで攪拌し、SUS304基板に塗布した後、170℃で加熱し、n-メチルピロリドン除去し、二次電池用正極を作製した。負極にLiを用い電解液に1モルLiClO₄/プロピレンカーボネート溶液を用いて二次電池特性を測定した。なお充放電は2~3.7Vの電圧範囲で0.2mA/cm²で行ったところ正極電極重量あたり159mAh/gの放電容量が得られ、100回以上のサイクル寿命が得られた。

実施例9

実施例8においてMn-Li複合酸化物の代わりにV₂O₅を用いる以外は実施例8と同様にして二次電池用正極を作製し、二次電池特性を評価した。161mAh/gの放電容量が得られ、100回以上のサイクル寿命が得られた。

【0019】実施例10

ポリアニリン0.5g、ポリフッ化ビニリデン0.5gを10mlのn-メチルピロリドンに溶解した。この溶液を直径3cmのシャーレに流し込み170℃で加熱し、n-メチルピロリドンを除去し厚さ300μm、直径3cmのフィルムを得た。このフィルムを水中に10日間放置後乾燥を行ったところ、厚さ280μm、直径2.7cmで変形は少なかった。このフィルムを1N-HBF₄水溶液中に12時間浸漬した。乾燥後のフィルムは厚さ305μm、直径3.1cm、導電率 7×10^{-2} S/cmであった。

比較例

ポリアニリン1gを10mlのn-メチルピロリドンに溶解した。この溶液を直径3cmのシャーレに流し込み170℃で加熱し、n-メチルピロリドン除去し厚さ300μm、直径3cmのフィルムを得た。このフィルムを水中に10日間放置後乾燥を行ったところ厚さ120μm、直径1.4cmで変形は非常に大きかった。

【0020】

【効果】本発明により、ポリフッ化ビニリデンを含有する新規な導電性組成物を提供することができた。この組成物は、導電性でありながら結着性を有することから電極形成用結着剤として有用であり、とくにポリアニリンと併用した組成物を結着剤として使用した場合には、ポリアニリンの特性を生かしつつ、ポリアニリンの強度と接着性を改善することができた。また、本発明組成物を用いて作った正極を使用した電池は、電流密度が高く、サイクル寿命が長いという特色を発揮した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C09J 9/02
H01M 4/02

識別記号

J A Q

庁内整理番号

7415-4 J

F I

技術表示箇所

C